

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1046 U.S. PTO
10/081533
02/25/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。 #2

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年 2月28日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-053495

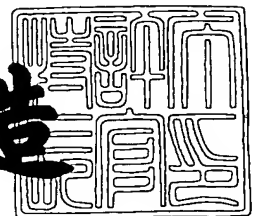
出 願 人
Applicant(s):

日本原子力研究所

2001年 9月 4日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3081727

【書類名】 特許願

【整理番号】 010336

【提出日】 平成13年 2月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 21/00

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内

【氏名】 宇田川 昂

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内

【氏名】 大島 明博

【特許出願人】

【識別番号】 000004097

【氏名又は名称】 日本原子力研究所

【代理人】

【識別番号】 100089705

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル2
06区 ユアサハラ法律特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 社本 一夫

【電話番号】 03-3270-6641

【選任した代理人】

【識別番号】 100071124

【弁理士】

【氏名又は名称】 今井 庄亮

【選任した代理人】

【識別番号】 100076691

【弁理士】

【氏名又は名称】 増井 忠弼

【選任した代理人】

【識別番号】 100075270

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 泰

【選任した代理人】

【識別番号】 100096013

【弁理士】

【氏名又は名称】 富田 博行

【選任した代理人】

【識別番号】 100092015

【弁理士】

【氏名又は名称】 桜井 周矩

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 051806

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706383

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 放射線改質四フッ化エチレン樹脂原料及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 融解熱量ならびに結晶化熱量を変えことなく、その融解温度のみを低温側に移動させた放射線改質四フッ化エチレン樹脂原料。

【請求項 2】 放射線改質四フッ化エチレン樹脂原料を用いた成形体の融解温度および融解熱量ならびに結晶化温度および結晶化熱量が、照射していない樹脂原料からの成形体と等しいことを特徴とする請求項 1 記載の樹脂原料。

【請求項 3】 放射線改質四フッ化エチレン樹脂原料と未照射の粉体状四フッ化エチレン樹脂又は放射線架橋四フッ化エチレン樹脂との混合物からなる成形用樹脂原料組成物。

【請求項 4】 四フッ化エチレン樹脂原料、すなわち、焼結前の樹脂原料に対して常温、空气中で 1 0 0 0 G y 以下の範囲の吸収線量で電離性放射線を照射することにより、原料の融解熱量ならびに結晶化熱量を変えことなく、その融解温度のみを低温側に移動させることを特徴とする放射線改質四フッ化エチレン樹脂原料の製造方法。

【請求項 5】 電離性放射線照射を常温又は室温付近の温度で実施する請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】 電離性放射線が電子線、X 線、 γ 線、中性子線、高エネルギーイオンなどの単独、または、これらの混合放射線である請求項 4 乃至請求項 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】 四フッ化エチレン樹脂原料が粉体状である請求項 4 乃至請求項 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】 粉体状四フッ化エチレン樹脂原料が、乳化重合あるいは懸濁重合で得られた四フッ化エチレン樹脂の乾燥した粉体、その造粒粉体、又は粉体が溶媒中に均一に分散した状態若しくは溶媒で濡れた状態である請求項 4 乃至請求項 7 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電離性放射線による四フッ化エチレン樹脂原料の熱特性の改良に関する。

【0 0 0 2】

さらに詳しくは、穏和な条件下において電離性放射線を照射することにより、焼結前の四フッ化エチレン樹脂原料の融解熱量ならびに結晶化熱量を変えることなく、融解温度のみを低温側移動させ、この樹脂原料を用いた成形体の融解温度および融解熱量ならびに結晶化温度および結晶化熱量が、照射していない樹脂原料からの成形体と等しくすることを特徴とする放射線改質四フッ化エチレン樹脂およびその製造方法に関する。

【0 0 0 3】

【従来の技術】

四フッ化エチレン樹脂は、耐熱性、耐薬品性、撥水性、潤滑性、耐摩擦性、高電気絶縁性を有する優れたプラスチックであり、これらの特長を利用して電線被覆材、チューブ、パイプ、パッキン、ガスケット、ライニング材、絶縁テープ、軸受け、エアドームの屋根膜など従来から産業用、民生用の各種用途に広く利用されている樹脂材料である。

【0 0 0 4】

しかしながら、他の高分子材料と異なり、四フッ化エチレン樹脂は単独で種々の形に成形して用いられることは少ない。この原因は、四フッ化エチレン樹脂は、その耐熱性や耐薬品性に優れることが災いして、熱や溶媒に溶かして成形することが困難であるためである。

【0 0 0 5】

このため一部共重成分を四フッ化エチレン分子内に導入することで、その成形性を改良しているが、共重成分が導入されたことにより、融解熱量や結晶化熱量などの熱特性が大きく変わるとともに四フッ化エチレン樹脂の純粋性が損なわれることで、成形後の諸特性が低下してしまう欠点がある。

【0 0 0 6】

また、種々の高分子材料の中で四フッ化エチレン樹脂は、放射線照射を受けた

場合に、最も劣化しやすく、成形体の力学特性は吸収線量とともに低下し、融解熱ならびに結晶化熱量は分子鎖の切断に伴い増大する。もちろん四フッ化エチレン樹脂原料粉体においても放射線に対する感受性は成形体と比べてほとんど変わらず、放射線照射を行った場合、融解熱ならびに結晶化熱量は分子鎖の切断に伴い増大し、この原料を用いて成形した材料の力学特性も照射をしていない材料と比べて低下する。そのため、放射線によるこの効果を利用して、四フッ化エチレン樹脂の分解によるワックス化が行われているのが現状である。

【 0 0 0 7 】

また、最近、高温、酸素不在下の特殊な環境下における電離性放射線の照射により、四フッ化エチレン樹脂は架橋することが明らかになったが、架橋によって、樹脂の耐熱性は向上するため、その成形加工性はむしろ悪くなってしまうのが現状であった。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は簡単な方法で放射線照射することにより、四フッ化エチレン樹脂の純粋性を保ち、かつ焼結前の四フッ化エチレン樹脂原料の融解熱ならびに結晶化熱量を変えることなく、融解温度のみを低温側に移動させてその成形加工性を改良することを目的とする。

【 0 0 0 9 】

かくして、この樹脂原料を用いた成形体の融解温度および融解熱ならびに結晶化温度および結晶化熱量が、照射していない樹脂原料からの成形体と等しいことを特徴とする放射線改質四フッ化エチレン樹脂およびその製造方法を提供するものである。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的を達成するため、電離性放射線を焼結前の四フッ化エチレン樹脂原料粉体に対して種々の条件で照射して、融解温度、融解熱、結晶化温度、結晶化熱量などの熱特性ならびに成形後の熱特性との関係を詳細に検討し、鋭意研究を重ねた結果、焼結前の樹脂原料に対して常温、空气中で

1 0 0 0 G y 以下の範囲の吸収線量で電離性放射線を照射することにより、融解熱量ならびに結晶化熱量を変えることなく、その融解温度のみが低温側に移動することで加工性が改良され、しかも、この材料を用いて成形した後の材料については融解温度および融解熱量ならびに結晶化温度および結晶化熱量などの熱特性が照射していない樹脂原料からの成形体と全く等しいという新事実を見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 1 】

本発明者らは特定の条件下で、四フッ化エチレン樹脂に電離性放射線を照射し、これによって引き裂き強度が増大した放射線改質四フッ化エチレン樹脂を得るための方法を考案し、すでに出願しているが（特願 2 0 0 0 - 1 5 5 9 0 2）、本発明は、成形加工後の熱的性質に影響を及ぼすことなく、焼結前の樹脂原料の融解温度のみを低温側に移動させることによって成形時の加工性を改良する極めて有効な放射線効果の利用方法を提供するものである。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

本発明において、四フッ化エチレン樹脂原料を電離性放射線により照射する方法は、乾燥した粉体、または、ディスパージョンと呼ばれる四フッ化エチレン樹脂の粉体が均一に分散した液体に対して、常温又は室温付近の - 3 0 ~ 5 0 ° C の温度範囲、好ましくは 1 9 ° C 以下の温度範囲で、かつ空気中で 1 ~ 1 0 0 0 G y 以下の範囲の吸収線量で電離性放射線を照射することにより達成される。

【 0 0 1 3 】

本発明における四フッ化エチレン樹脂原料とは、乳化重合あるいは懸濁重合で得られた四フッ化エチレン樹脂の乾燥した粉体、またはその造粒粉体、あるいは、粉体が溶媒中に均一に分散した状態、または溶媒で濡れた状態であるものを意味し、四フッ化エチレン樹脂の粉体または分散液の 1 0 0 % が放射線処理されている必要はなく、適宜な割合で未照射の四フッ化エチレン樹脂の粉体または分散液と混合して使用しても発明の効果、目的を達成できる。

【 0 0 1 4 】

本発明における粉体を効率よく分散させるための液体、すなわち分散媒は水と

乳化剤あるいは水とアルコール、水とアセトン、または水とアルコールおよびアセトンの混合溶媒など分散媒を熟知したその道の専門家により容易に選択調製し得る。

【 0 0 1 5 】

乳化剤は、例えば、樹脂に対して数パーセントの日産ノニオン H S 2 0 8（商標名）などの非イオン系界面活性剤あるいは陰イオン系界面活性剤を加えた P T F E の水性コロイド懸濁液、もしくは金属基材に焼き付け接着するために磷酸やクロム酸水溶液を加えたディスパージョンなどである。

【 0 0 1 6 】

本発明における電離性放射線とは、電子線、X線、 γ 線、中性子線、高エネルギーイオンなどの単独あるいはこれらの混合放射線をいい、単位時間あたりの放射線の照射量、すなわち、線量率は、その道の専門家により容易に選択し得る適宜な値を用いればよい。

【 0 0 1 7 】

また本発明では、空気中での電離性放射線の照射により容易に達成することができるが、意図的にある種の反応性ガスまたは不活性ガスを添加したような雰囲気組成を用いることで、放射線改質四フッ化エチレン樹脂にある特定の機能または性質を付与、あるいは、本来四フッ化エチレン樹脂の持つ撥水性などの特性を弱めることも本発明の範疇に入る。したがって、本発明において定義する「空気」とは、通常の大気圏空気のみならず、上記のように意図的に組成を調整ないし改変した雰囲気をいう。

【 0 0 1 8 】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

【 0 0 1 9 】

【実施例 1】

四フッ化エチレン樹脂原料粉体として乳化重合によるファインパウダーの市販品「旭硝子フロロポリマーズ株式会社製；C D 0 9 0」を紙封筒に入れ、室温、空気中で線量率 2 0 0 G y / h の γ 線をそれぞれ 0. 5、2. 5、5 時間照射し

た。かくして吸収線量 1 0 0 G y、5 0 0 G y、1 0 0 0 G y 照射した粉体原料を得た。

【 0 0 2 0 】

示差走査分析計（以下 D S C）を用いることにより、簡便に焼結前（未照射）ならびに成形後（照射成形後）の熱特性を調べることができる。すなわち、最初の昇温走査（1 s t r u n）では、重合反応後の熱特性を、2 回目の昇温走査（2 s t r u n）では成形後の熱特性を模擬できる。

【 0 0 2 1 】

D S C を用いて昇温率 1 0 ° C / m i n、2 7 0 ° C ~ 3 9 0 ° C の範囲で 5 0 . 0 G y 照射した原料粉体の熱特性を測定した結果を図 1 に示す。比較のために照射処理を行っていない粉体を同様の方法で測定した結果を図 2 に示す。表 1 に吸収線量 1 0 0 G y、5 0 0 G y、1 0 0 0 G y 照射した粉体原料について 1 s t r u n および 2 n d r u n の融解温度、融解熱量の測定結果を示す。

【 0 0 2 2 】

表 1 から、1 s t r u n 時の融解温度は、未照射の粉体原料に比べ、照射処理を行った粉体原料の低温側に移動しているが、融解熱量はほとんど変わらないことがわかる。また、2 n d r u n 時の熱特性は変化していないことがわかる。

【 0 0 2 3 】

上記図中の「熱流量」は、D S C による熱分析において一定の昇温率あるいは降温率で樹脂試料を加熱または冷却した際、試料との熱のやりとり、すなわち、熱収支を示す。又、「焼結前の樹脂」とは焼結しないで成形したものを生 P T F E として使用する場合であり、「焼結後の樹脂」とは成形体を融点以上で熱処理、すなわち焼結してプラスチックとして使用する場合である。

【 0 0 2 4 】

【表 1】

表 1 各線量における粉体原料の DSC による分析結果

	1 st run		2 nd run	
	融解温度	融解熱量	融解温度	融解熱量
未照射	338.1	68.5	325.1	30.1
100Gy	337.7	68.1	325.3	30.8
500Gy	337.0	66.7	325.1	30.2
1000Gy	336.4	67.5	325.8	30.1

【0025】

【実施例 2】

四フッ化エチレン樹脂原料粉体として懸濁重合によるモールディングパウダーの市販品「旭硝子フロロポリマーズ株式会社製；G163」を紙封筒に入れ、室温、空气中で線量率 100 Gy/h の γ 線をそれぞれ 1、3、5 時間照射した。かくして吸収線量 100 Gy、300 Gy、500 Gy 照射した粉体原料を得た。

【0026】

DSC を用いて昇温率 10 °C/min、270 °C ~ 390 °C の範囲で吸収線量 100 Gy、300 Gy、500 Gy 照射した粉体原料について 1st run および 2nd run の融解温度、融解熱量の測定結果を示す。

【0027】

表 2 から、1st run 時の融解温度は、未照射の粉体原料に比べ、照射処理を行った粉体原料の低温側に移動しているが、融解熱量はほとんど変わらないことがわかる。また、2nd run 時の熱特性は変化していないことがわかる。

【0028】

【表 2】

表 2 各線量における粉体原料の DSC による分析結果

	1 st run		2 nd run	
	融解温度	融解熱量	融解温度	融解熱量
未照射	342.6	63.7	325.6	21.3
100Gy	338.4	62.4	325.9	21.7
300Gy	337.0	63.2	326.1	22.2
500Gy	335.9	62.0	325.8	22.1

【0029】

【実施例3】

四フッ化エチレン樹脂原料粉体として懸濁重合によるモールディングパウダーからなる造粒品「旭硝子フロロポリマーズ株式会社製；G350」を紙封筒に入れ、室温、空气中で線量率1000Gy/hの γ 線を12、30、60分間それぞれ照射した。かくして吸収線量500Gy、1000Gy、1500Gy照射した粉体原料を得た。

【0030】

DSCを用いて昇温率10℃/min、270℃～390℃の範囲で吸収線量200Gy、500Gy、1000Gy照射した粉体原料について1st runおよび2nd runの融解温度、融解熱量の測定結果を示す。

【0031】

表3から、1st run時の融解温度は、未照射の粉体原料に比べ、照射処理を行った粉体原料の低温側に移動しているが、融解熱量はほとんど変わらないことがわかる。また、2nd run時の熱特性は変化していないことがわかる。

【0032】

【表3】

表3 各線量における粉体原料のDSCによる分析結果

	1 st run		2 nd run	
	融解温度	融解熱量	融解温度	融解熱量
未照射	342.7	63.4	325.8	22.1
200Gy	339.6	60.8	325.8	21.9
500Gy	338.0	62.7	325.8	22.4
1000Gy	337.3	62.3	325.4	23.1

【0033】

【実施例4】

実施例3の方法により得られた1000Gy照射した粉体に対して未照射のG350粉体を1：1の割合で15℃の温度環境下で均一に混合した原料粉体について、DSCを用いて昇温率10℃/min、270℃～390℃の範囲で熱特性を測定した。表4に1st runおよび2nd runの融解温度、融解熱

量の測定結果を示す。

【 0 0 3 4 】

【表 4】

表 4 各線量における粉体原料の DSC による分析結果

	1 st run		2 nd run	
	融解温度	融解熱量	融解温度	融解熱量
未照射	342.7	63.4	325.8	22.2
1:1 混合	338.2	63.8	325.6	22.5

【 0 0 3 5 】

【発明の効果】

以上本発明による照射方法により、四フッ化エチレン樹脂の重合反応後、すなわち、焼結前の樹脂原料の融解熱量ならびに結晶化熱量を変えることなく、融解温度のみを低温側に移動することでその成形加工性が改良され、この樹脂原料を用いた成形体の融解温度および融解熱量ならびに結晶化温度および結晶化熱量が照射していない樹脂原料からの成形体と何ら変わらないどころか、加工性の改良に伴う新規な材料特性の発現が期待できる。しかも、共重合などの化学的手段によらないので四フッ化エチレン樹脂本来がもつ良好な特性を保持したままであることから、さらなる用途の拡大が期待できる。

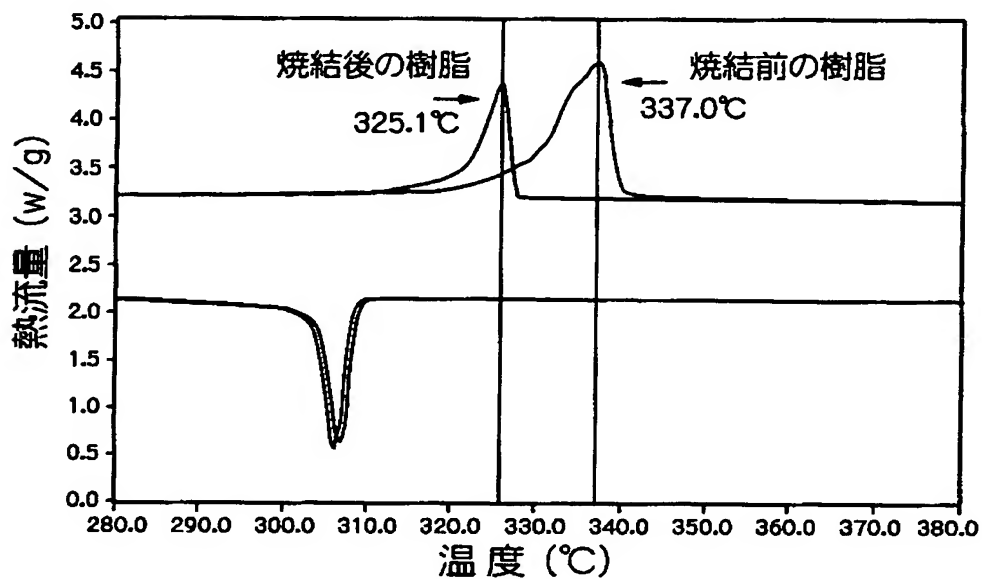
【図面の簡単な説明】

【図 1】 示差走査熱分析計（DSC）を用いて昇温率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $270\sim 390^{\circ}\text{C}$ の範囲で 500 Gy 照射した原料粉体の熱特性を測定した結果を示す図である。

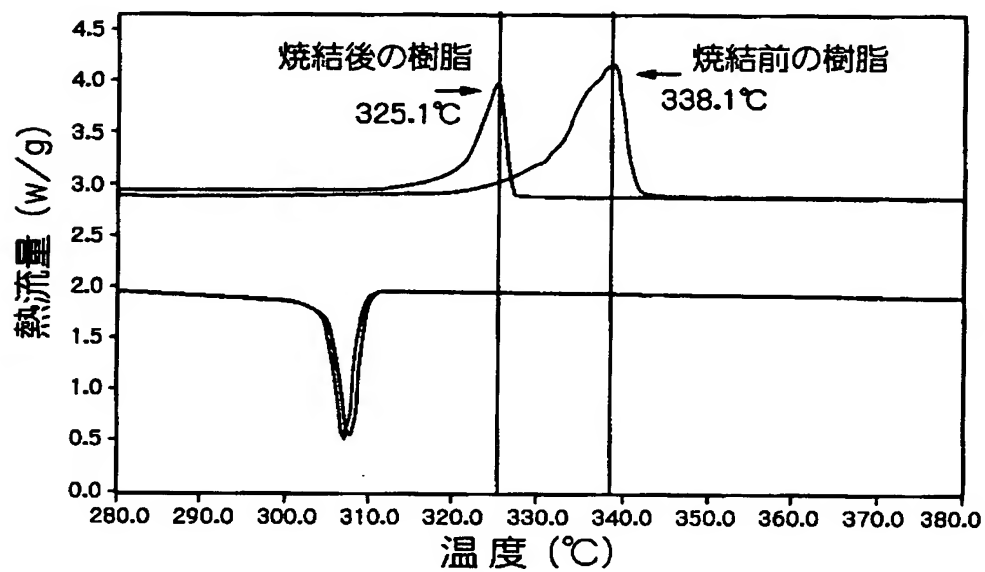
【図 2】 比較例として、DSC を用いて昇温率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $270\sim 390^{\circ}\text{C}$ の範囲で照射処理を行っていない粉体の熱特性を測定した結果を示す図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電離性放射線による四フッ化エチレン樹脂原料の熱特性の改良。

【解決手段】 四フッ化エチレン樹脂原料、すなわち、焼結前の樹脂原料に対して常温、空气中で1000 Gy以下の範囲の吸収線量で電離性放射線を照射することにより、原料の融解熱量ならびに結晶化熱量を変えることなく、その融解温度のみを低温側に移動させる。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004097]

1. 変更年月日	1990年 8月16日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区内幸町2丁目2番2号
氏 名	日本原子力研究所